

⑤ Int. Cl.

⑤ 日本分類

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

C 08 d 11/04

25(1) B 0

C 08 f 37/00

25(1) C 111.211

C 08 k 1/60

25(1) A 231.61

C 08 f 33/00

25(1) C 318

13(9) B 21

## 特 許 公 報

昭49—20928

④ 公告 昭和49年(1974)5月28日

発明の数 1

(全3頁)

1

## ④ 合成ゴムの改良方法

② 特 願 昭45—47178

② 出 願 昭45(1970)6月3日

② 発 明 者 大道益雄

戸田市下笹目984

⑦ 出 願 人 城北化学工業株式会社

戸田市大字新曽619

④ 代 理 人 弁理士 千野直一

## 発明の詳細な説明

本発明はパラクミルフエニル亜リン酸エステル類によつて合成ゴムの熱及び酸素に対する劣化を防止して安定化する合成ゴムの改良方法に関するものである。

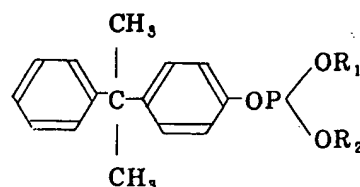
本発明方法の目的は合成ゴムとして1個以上のオレフィン系二重結合を含有する不飽和単量体から誘導されたゴム状重合体の例えばポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン等或は斯様な共役ジオレフィンを基礎とするゴム状共重合体の例えばイソブテンーイソブレン、ブタジエンースチレン、ブタジエンーイソブチレン、ブタジエンーアクリロニトリルーブタジエンースチレン等の共重合体に対してパラクミルフエニル亜リン酸エステル類を添加して熱及び酸素等による劣化を防止して安定化することにある。

一般に合成ゴムの製造は例えばスチレン及びアクリロニトリルのようなビニル化合物とブタジエ

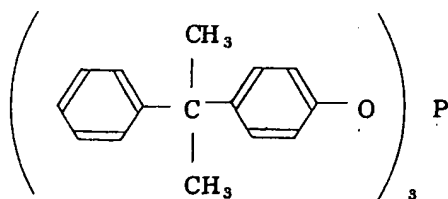
ン等のジエン化合物との共重合体を含有する水溶性乳濁液から合成ゴムラテックスを製出して次に分離した後、乾燥して市販の合成ゴム製品としてゐる。然るに斯様な重合体は酸化によつて極めて劣化し易いのでその製造中或は貯蔵中或は合成ゴム製品を製作する加工操作中に生じる劣化を防止する為に酸化防止安定剤を添加しなければならない。

これらの酸化防止剤として従来フェノール系酸化防止剤が使用されていて、最近ではアルキルフェニル亜リン酸エステル等の使用が試みられているが何れも熱に対して不安定であつて未だ不十分なものである。

而して本発明方法の合成ゴムの耐熱安定剤として用いるパラクミルフエニル亜リン酸エステルは一般式

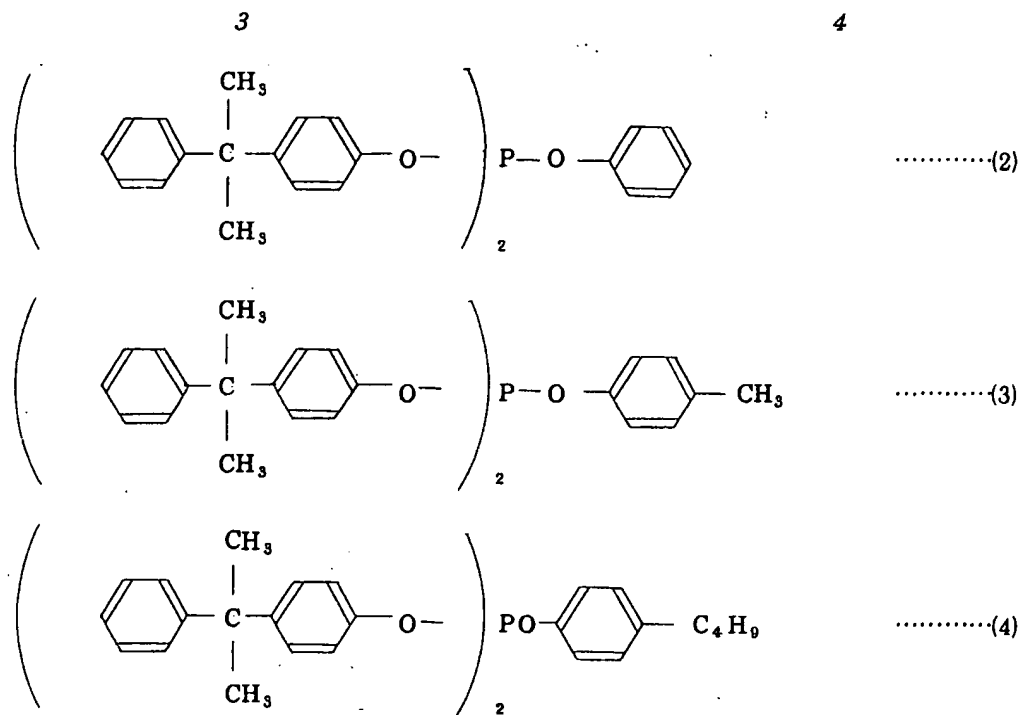


(但し、 $R_1$ 、 $R_2$ はパラクミルフエニル又はアリル及びアルキルアリル基)で示される化合物であつて代表的なものは次式で表わされる化合物で例示される。



.....(1)

BEST AVAILABLE COPY



又本発明方法に使用するバラクミルフェニル亜リン酸エステルは一般に合成ゴム100部に対して0.1~3.0部の範囲が好ましい。

次に本発明方法が従来方法に比較して優れた作用効果を奏することを実施例に就いて説明する。

#### 例 1

水180部、ロジン酸ナトリウム50部、ドデシルメルカプタン0.5部過硫酸カリ0.3部、ブタジエン75部、スチレン25部を混合して攪拌し温度50℃で時間12時間で重合したスチレン-ブタジエンゴム100部に対して従来方法或は本発明方法の安定剤を各々10部添加して一定時間、温度50℃でミル中で混合する。

次にこれらの各混合物を温度150℃の熱老化試験機中で6時間老化させた後、標準ムーニー粘度と標準ゲル%を測定する。

更に前記の各混合物を150℃の乾燥器中に入れて樹脂化時間即ち混合した重合体表面が溶解して伸張させるとひび割れを呈する時間を測定する。

以上の結果をA表に示す。

A 表

	安 定 剤	ムーニー粘度	ゲル%	樹脂化時間(時)
従来方法	安定剤なし	61	26.3	3
	トリスノニルフェニル亜リン酸	50	32	10
本発明方法	(1) トリスバラクミルフェニル亜リン酸	39	0	28
	(2) ビスバラクミルフェニルフェニル亜リン酸	46	1.2	21
	(3) ビスバラクミルフェニルパラトリル亜リン酸	43	0	24
	(4) ビスバラクミルフェニルパラブチルフェニル亜リン酸	42	0	25

A表の結果から本発明方法が従来方法より遙かに優れていることは明白である。

#### 例 2

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(スチレン約50%、アクリロニトリル25%、ブタジエン25%から成る樹脂状グラフ共重合体)100部にフェノール系酸化防止剤

5

として2・2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール) 0.1部及び下記の安定剤を前記共重合体の乳濁液中に1.0部添加する。

これを温度90℃に於いて1%の酢酸で分離する。分離された合成ゴム100部に対して酸化チタン5部、ステアリン酸亜鉛1.0部を160℃のロール上で混練した後、厚さ3mmの一定厚シートを造成する。

この合成ゴムシート試料を180℃の熱老化試験機中で1時間処理してその着色性を比較した結果をB表に示す。

B 表

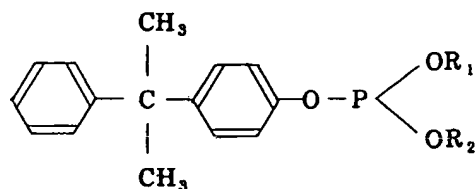
	安定剤	着色度	非着色順位
従来方法	トリスノニルフェニル亜リン酸	黄褐色	4
	トリフェニル亜リン酸	黄褐色	5
本発明方法	(1) トリスパラクミルフエニル亜リン酸	極微黄色	1
	(2) ビスパラクミルフエニル-フェニル亜リン酸	微黄色	3
	(3) ビスパラクミルフエニル-パラトリル亜リン酸	微黄色	2
	(4) ビスパラクミルフエニル-パラブチルフェニル亜リン酸	微黄色	2

6

B表の結果からも本発明方法が従来方法に較べて遙かに優れていることは明白である。

## ⑤特許請求の範囲

1 1個以上のオレフィン系二重結合を含有する単量体から誘導される重合体及びそれらの共重合体から成る合成ゴムの多割合に一般式



(但し  $R_1$ ,  $R_2$  はパラクミルフエニル基又はアルキル基又はアルキルアリル基) で表わされるパラクミルフエニル亜リン酸エステルを添加して合成ゴムの熱安定性を向上させることを特徴とする合成ゴムの改良方法。

## ⑥引用文献

米国特許 3244661 (Cl. 260)